

초음파가 도입된 전이에스테르화 반응을 이용한 돈지원료 바이오디젤의 제조

조혜진 · 이승범 · 이재동[†]

경원대학교 환경에너지공학전공
(2010년 11월 15일 접수, 2010년 12월 23일 채택)

Production of Lard Based Biodiesel Using Ultrasound Assisted Trans-Esterification

Hae-Jin Cho, Seung-Bum Lee, and Jae-Dong Lee[†]

Division of Energy & Biological Engineering, Kyungwon University, Gyeonggi 461-701, Korea
(Received November 15, 2010; Accepted December 23, 2010)

동물성유지는 식물성유지에 비해 산화안정성이 뛰어나며, 높은 발열량과 세탄가를 보여 불완전 연소율이 낮다는 장점을 가지고 있으나 포화지방산의 함량이 높고, 원료유지에 불순물 함량이 높아 정제과정이 필요하다는 단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 동물성 유지로 폐돈지를 선정하여 초음파에너지를 이용한 전이에스테르화반응의 최적조건을 설정하고자 하였다. 또한 기존공정의 가열 및 교반을 대체할 수 있는 초음파에너지 효과를 확인함으로써 새로운 바이오디젤 제조공정을 제시하고자 하였다. 기존가열방식을 이용한 폐돈지의 전이에스테르화 반응은 55 °C에서 메탄올과 돈지의 반응몰비 12에서 1 h 반응한 경우 가장 우수한 전환특성을 나타내었다. 전이에스테르화 반응에 초음파에너지를 조사할 경우 최적 초음파 조사세기 500 W에서 반응시간을 30 min으로 크게 단축할 수 있었다. 또한 제조된 바이오디젤의 성능평가 결과 점도는 0~70 °C 범위에서 1.3~4.0 cP, 발열량은 40.3 MJ/kg으로 바이오디젤 성능기준을 만족하였다.

An animal fat is an attractive biodiesel energy source for its high stability against oxidation and low incomplete combustion ratio due to the high heating value and cetane value. However, it requires a refinery process because of the high content of saturated acid and impurity which increases the boiling point. In this study, the optimum biodiesel synthetic process of lard is suggested. Indeed, we demonstrate new biodiesel production processes to alter conventional process of heating and mixing by applying ultrasonic energy. While the optimum reaction temperature and mole ratio of methanol and lard, when using conventional mixing and heating process, were 55 °C and 12, respectively, the reaction time were reduced to 30 minutes by applying ultrasonic irradiation power of 500 W. The new process applying ultrasonic irradiation yielded synthetic biodiesel properties as followings: 3.34 cP of the viscosity, 37.0 MJ/kg of the caloric value and below 0.25 mgKOH/g of the acidic value, which satisfy biodiesel quality criteria.

Keywords: ultrasonic energy, trans-esterification, biodiesel, lard, fatty acid methyl ester content

1. 서 론

1944년 국내에 처음 자동차가 보급되기 시작하면서 국민소득수준이 향상되고 고도의 산업사회 및 높은 복지수준을 요구하는 현재 국내 자동차 판매대수는 5만여 대로 급격히 증가하였다. 자동차의 수가 증가함에 따라 자동차 배출가스의 양도 급격하게 늘어나 특히 인구밀도가 높고 자동차 보유대수가 많은 도시지역의 대기 오염현상이 심각한 환경오염문제로 떠오르고 있다. 대기오염 원인물질은 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x), 이산화탄소(CO₂), 미세먼지(particulate matter : PM) 등으로 광화학 온실효과 및 스모그 현상 등을 일으킨다. 또한 계속 상승하는 국제유가와 제한적인 화석연료의 고갈로 인해 에너지절약에 대한 관심과 더불어 환경에 대해 엄격한 규제가 이루어지고 있다.

특히 1974년 유류과동 이후 선진국을 중심으로 경유를 대체할 수 있는 환경친화적인 바이오디젤에 대해 많은 관심을 가지게 되었다[1-4]. 가솔린 엔진은 질소산화물이나 입자상물질의 발생량이 디젤 엔진에 비해 낮으나, 이산화탄소의 발생량은 상대적으로 높아 지구온난화의 주범으로 몰리고 있다. 바이오디젤은 세탄가, 동점도 등 연료로서의 물성이 경유와 유사하여 경유에 대한 대체연료로서 각광받고 있다. 디젤엔진은 열효율과 출력이 높고, 이산화탄소 발생량은 적으며 무엇보다도 바이오디젤은 재생 가능한 원료로부터 생산되므로 신재생에너지로서 많은 장점을 가지고 있다. 일반적인 바이오디젤의 원료로는 자트로파, 팜유, 유채유, 대두유 등으로 식물성유지가 대부분이나 석유에 비해 생산량이 적고 가격이 비싸 바이오디젤의 보급에 가장 근본적인 장애요인 지적되고 있다. 이에 비해 동물성유지는 사료나 폐기물로 버려지고 있으며, 식물성유지에 비해 산화안정성이 뛰어나고 발열량과 세탄가가 높아 식물성유지의 대안으로 주목받고 있다[5-9].

[†] 교신저자(e-mail: eastlee@kyungwon.ac.kr)

최근 들어 초음파 에너지를 화학공정에 적용하여 화학반응 속도에 미치는 영향에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 동물성 유지의 에스테르화 반응에 초음파에너지를 도입하여 반응시간을 단축시키고 효율을 높이고자 하였다. 초음파 에너지를 액체에 조사하면 용액 중에서 수축과 팽창이 교대로 일어나며 파동이 전파된다. 초음파 에너지가 증가하면 분자간 응집력을 추월하게 되고 액적이 파괴되어 수천만 개 이상의 미세한 공동(cavity)이 발생된다. 이것을 공동현상(cavitation)이라고 하는데 이 공동 내부의 온도와 압력은 약 4500 °C, 수백 기압에 이르고 이 공동이 폭발하면서 고온고압의 충격파가 발생하여 강력한 에너지를 방출하게 된다. 이를 이용하여 거리계, 진단장치, 용착기, 세척기 등에 이용되고 있다[10-13]. 따라서 본 연구에서는 초음파에너지를 이용하여 동물성유지 중 폐돈지를 선정하여 에스테르화 반응의 최적 조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 폐돈지의 정제과정

본 실험에서 사용한 폐돈지는 돼지의 목부분의 비계를 사용하였으며, 50 °C 이상에서 가열하여 단백질과 지방으로 분리한 후 사용하였다. 정제한 폐돈지는 쉽게 상할 수 있으므로 냉장 보관하였다. 정제한 폐돈지의 산가측정은 AOCS Cd-3a 63법에 의해 측정하였다. 시료유 20 g에 iso-propyl alcohol과 toluene을 부피비 1 : 1로 혼합한 후 0.1 N KOH 용액으로 적정하였다. 지시약은 1% phenolphthalein 용액을 사용하였고, 열은 분홍색이 30 s 간 유지될 때까지 적정하였으며, 다음의 식으로부터 산가를 계산하였다.

$$\text{Acid Value} = \frac{5.61 \times V \times F}{S} \quad (1)$$

여기서 V 와 F 는 각각 0.1 N KOH 용액의 적정량(mL)과 농도계수이고, S 는 실험에 사용된 폐돈지의 질량(g)이다.

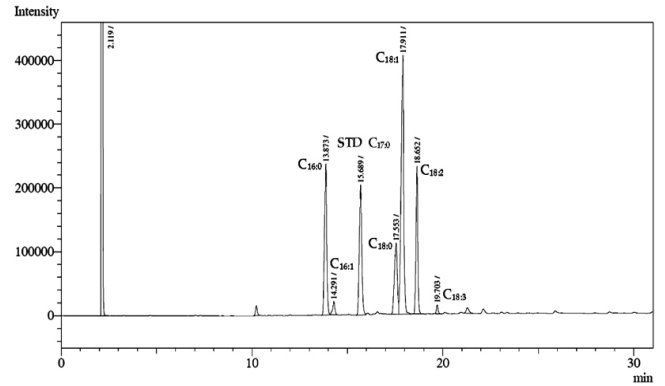
2.2. 바이오디젤의 제조

폐돈지를 이용한 기존가열방식의 전이에스테르화 반응 최적조건을 결정하기 위해 반응온도(45~60 °C), 메탄올과 폐돈지의 반응몰비(6~15), 알칼리촉매 첨가량(0.5~2.0 wt%), 반응시간(45~75 min) 등을 변수로 실험을 수행하였다. 또한 초음파에너지를 도입한 전이에스테르화 반응에 사용된 초음파 발생기는 Sonics & Material사의 probe type (diameter : 0.5 in, threaded end, amplitude : 124 nm) ultrasonic generator (ultrasonic generator, VCX-600, USA)를 사용하였으며, Jeitech사의 저온순환수조를 이용하여 반응온도를 일정하게 유지시켰다. 초음파의 조사세기(300~600 W)와 조사시간(15~45 min)은 변수로 하여 초음파에너지를 도입효과를 평가하였다.

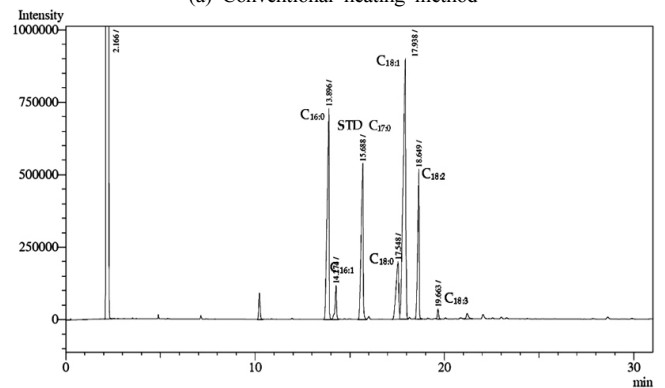
2.3. 바이오디젤의 성능평가

폐돈지를 이용하여 제조된 바이오디젤의 성능평가를 위해 바이오디젤 수율(BD yield)은 원료유지인 폐돈지의 양과 제조된 지방산 methyl ester의 양으로부터 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{BD Yield} = \frac{\text{grams of FAME}}{\text{grams of Lard}} \times 100 (\%) \quad (2)$$



(a) Conventional heating method



(b) Ultrasonic assisted trans esterification

Figure 1. GC chromatogram of fatty acid methyl ester.

또한 지방산 methyl ester 함량(FAME content) 및 linolenic acid methyl ester 함량(LAME content)은 기체크로마토그래피(gas chromatography, GC-FID)를 이용하여 계산하였다. Figure 1은 돈지로부터 제조된 바이오디젤의 GC 크로마토그램이다.

$$\text{FAME Content} = \frac{[\sum A] - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} V_{EI}}{m} \times 100 (\%) \quad (3)$$

$$\text{LAME Content} = \frac{A_L}{[\sum A] - A_{EI}} \times 100 (\%) \quad (4)$$

여기서 $[\sum A]$ 는 $C_{14:0}$ 에서 $C_{24:1}$ 까지 지방산 methyl ester 피크의 총면적이고, A_{EI} , C_{EI} , V_{EI} 는 각각 내부표준물질로 사용된 methyl heptadecanoate ($C_{17:0}$)의 피크면적, 농도(mg/mL), 사용된 부피(mL)를 나타낸다. 또한 A_L 은 linolenic acid methyl ester의 피크면적이며, m 은 바이오디젤의 양(mg)이다. EU의 바이오디젤 표준규격(EN 14214)를 기준으로 바이오디젤(BD100)의 경우 methyl ester (ME) 함량은 96.5% 이상, linolenic acid methyl ester 함량은 12% 이하의 값을 나타내어야 한다. 분석에 사용된 GC는 Shimadzu사의 V2.3이며, 오븐온도는 초기 140 °C (1 min)에서 5 °C/min으로 245 °C (10 min)까지 승온시키면서 분석하였다. 시료주입부와 검출기의 온도는 250 °C로 일정하게 유지시켜 주었으며, 컬럼은 길이 30 m, 내경 0.32 mm인 HP-Innowax 컬럼을 사용하였다. 이동상으로는 고순도 질소를 이용하였으며, 컬럼유속은 3 mL/min, split ratio는 10 : 1로 분석하였다. 바이오디젤의 점도는 Brookfield viscometer DV-E (spindle LV-2, Brookfield engineering

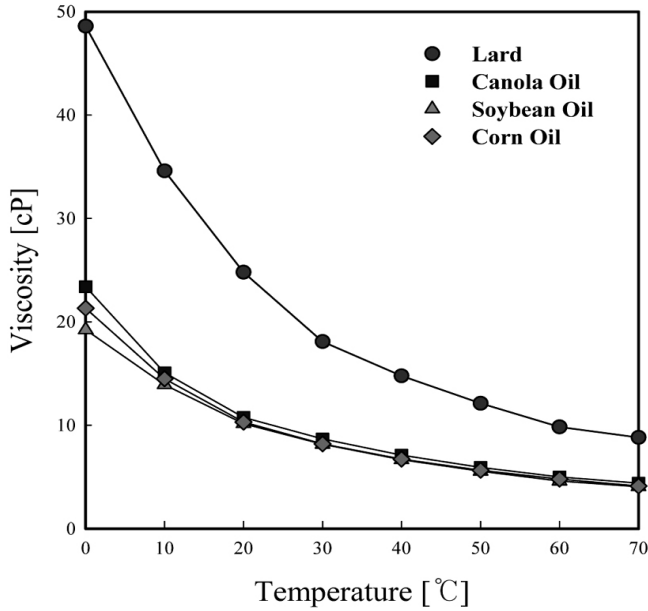


Figure 2. Viscosity of lard and various vegetable oil.

laboratories, Inc., MA, USA)를 사용하여 온도별로 수행하였으며, IKA사의 bomb type calorimeter (C5000)를 이용하여 바이오디젤의 발열량(caloric value)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 동물성유지의 특성

동물성유지는 식물성유지에 비해 높은 점도특성을 갖는다. 이는 구성 지방산 중 포화지방산의 함량이 크기 때문에 바이오디젤 제조공정에서 원료유지의 점도특성을 연료로 사용가능한 범위까지 낮춰야한다. Figure 2는 돈지와 다른 식물성유지들의 점도를 비교한 그림이다. 돈지의 경우 상온에서 21 cP의 점도를 나타내었으며, 다른 식물성유지의 경우에는 9~10 cP 내외의 특성을 나타내어 돈지의 경우 점도특성이 2배 정도 큰 것을 알 수 있었다. 또한 온도를 0 °C까지 내려 점도를 측정된 결과 그 차이는 더 커져 연료로 이용되기 위해서는 전이에스테르화 반응을 통해 돈지의 점도를 낮게 하는 것이 필요한 것으로 확인되었다.

바이오디젤 제조를 위한 전이에스테르화 반응에 초음파에너지를 도입할 경우 가열효과와 교반효과를 동시에 제공할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 초음파에너지를 원료유지에 조사할 경우 유지의 온도 변화로부터 초음파에너지의 효과를 확인하였다. Figure 3은 초음파 조사세기에 따른 돈지의 온도변화를 초음파 조사시간을 변수로 나타낸 그림이다. 초음파에너지 조사세기가 증가함에 따라 돈지의 온도는 증가하여 조사시간 10 min만에 84~150 °C까지 상승하는 것으로 확인할 수 있었다. 따라서 기존 가열방식을 이용한 전이에스테르화 반응의 가열효과를 초음파에너지로 대체할 수 있었으며, 반응온도를 일정하게 유지시키기 위해 초음파에너지의 조사 시 냉각 및 초음파의 조사방식(펄스간격)의 변화가 필요한 것으로 나타났다.

3.2. 기존가열방식으로의 바이오디젤 제조특성

Figure 4는 기존가열방식을 이용한 돈지로부터 바이오디젤 제조공정에서 반응온도에 따른 바이오디젤 특성을 나타낸 그림이다. 반응

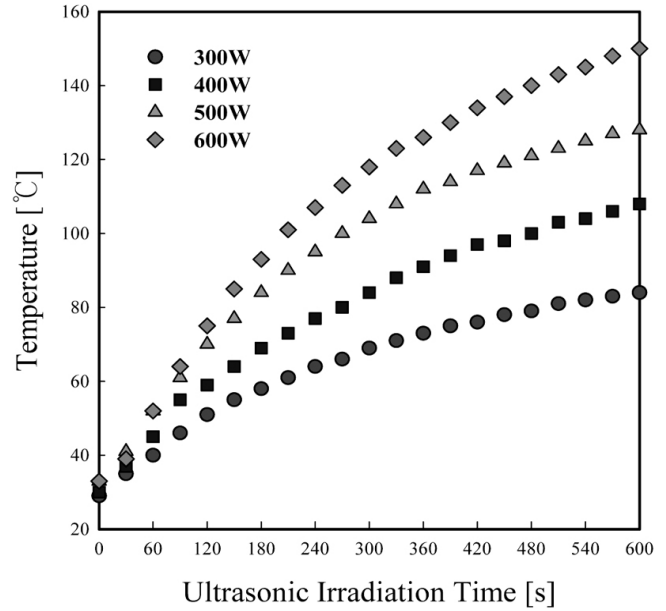


Figure 3. Plot of temperature vs. ultrasonic irradiation time.

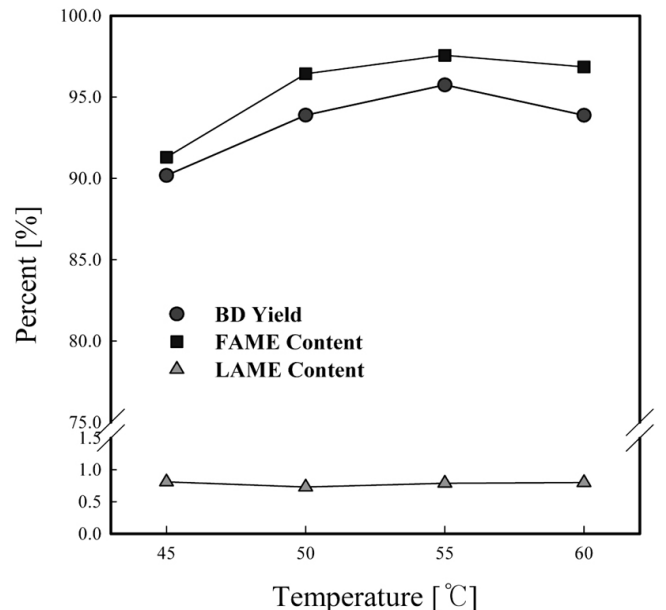


Figure 4. Variation of BD properties with temperature in conventional heating method.

온도는 45~60 °C의 범위로 설정하였으며, 바이오디젤 수율 및 지방산 methyl ester 함량을 측정하였다. 반응온도가 증가함에 따라 ME 함량은 증가하였으나 55 °C 이상의 온도에서는 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 반응물인 메탄올의 끓는점이 64.7 °C이므로 반응 중 메탄올이 증발하여 반응성이 떨어지는 것으로 사료된다. 이 결과를 바탕으로 초음파에너지를 이용한 에스테르화 반응의 반응시간을 조절하였으며, 반응온도가 55 °C를 넘지 않게 조절하였다.

Figure 5는 메탄올과 돈지의 반응물비에 따른 바이오디젤 특성을 나타낸 그림이다. 전이에스테르화 반응에서 메탄올과 유지의 이론적인 반응물비는 3이지만 동물성유지의 경우 2배 이상으로 메탄올이 공급되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 6에서 15몰비까지 메탄올의 양

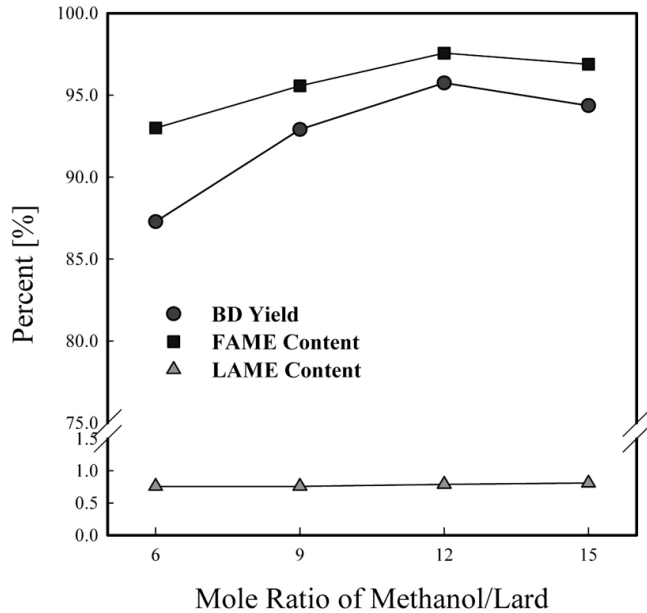


Figure 5. Variation of BD properties with CH₃OH mole ratio in conventional heating method.

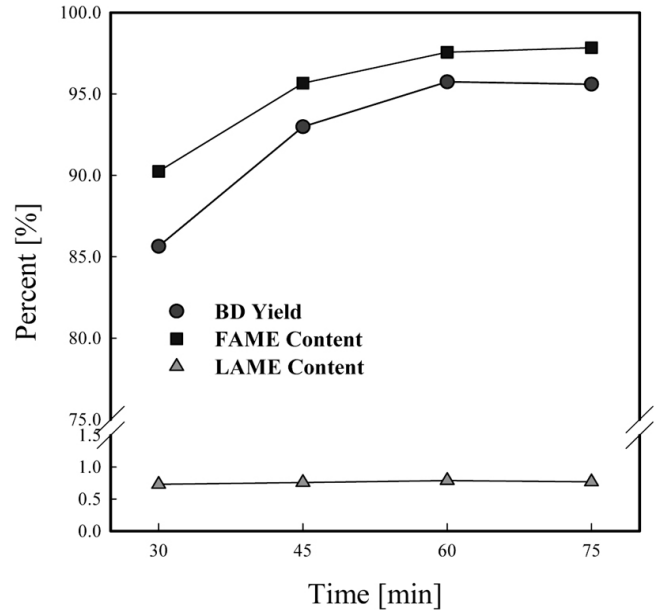


Figure 7. Variation of BD properties with reaction time in conventional heating method.

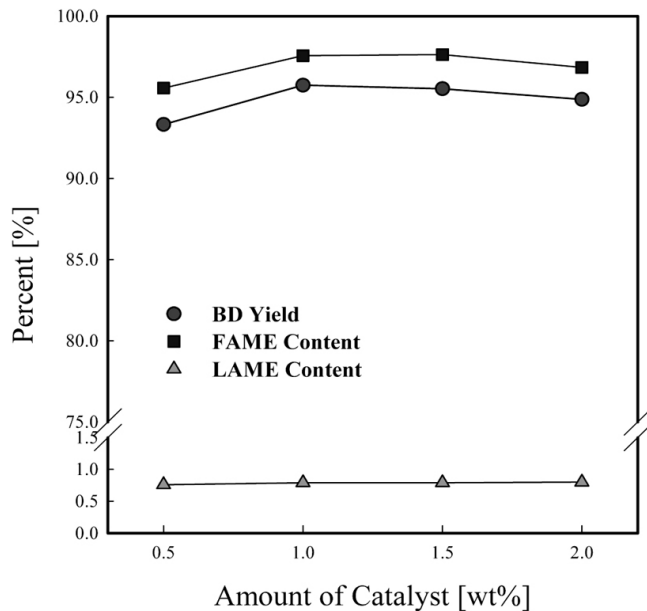


Figure 6. Variation of BD properties with amount of catalyst in conventional heating method.

을 변화시키면서 실험을 수행하였다. 메탄올의 반응몰비가 증가함에 따라 바이오디젤 수율 및 지방산 methyl ester 함량은 증가하는 경향을 나타내었으나 메탄올 몰비가 12 이상일 경우에는 오히려 특성이 감소하였다. 따라서 본 연구에서는 초음파에너지가 도입된 전이에스테르화반응의 메탄올과 돈지의 반응몰비를 12로 일정하게 유지시켜 실험을 수행하였다.

기존가열방식을 이용한 돈지의 바이오디젤 제조공정에서 알칼리촉매인 KOH의 적정 사용량을 알아보기 위해 KOH의 첨가량을 0.5~2.0 wt%로 변화시키면서 실험을 수행하여 Figure 6에 나타내었다. 알칼리촉매인 KOH는 메탄올에 용해시켜 반응시켰으며, 메탄올의 반응몰비

는 12, 반응온도는 55 °C로 일정하게 유지시켰다. 촉매의 양이 증가함에 따라 바이오디젤의 전환특성은 큰 변화가 관찰되지는 않았으나 KOH를 1.0 wt% 이상 첨가할 경우 바이오디젤 수율 및 지방산 methyl ester 함량이 오히려 감소하였다. 이는 바이오디젤 제조 후 알칼리촉매 제거과정에서 생성된 지방산 methyl ester가 다시 glycerol과 반응하여 결합하는 역반응이 발생하는 것으로 사료된다[14].

Figure 7은 기존가열방식의 전이에스테르화 반응에서 반응시간에 따른 바이오디젤의 전환특성을 나타낸 그림이다. 초음파에너지가 도입된 전이에스테르화 반응의 반응시간 단축효과를 확인하기 위해 기존가열방식은 30 min에서 75 min간 반응 진행시켰으며, 최적 반응시간은 60 min인 것으로 확인되었다.

3.3. 바이오디젤 제조공정에서 초음파에너지 효과

기존가열방식을 대체할 수 있는 새로운 형태의 전이에스테르화 반응을 설계하기 위해 본 연구에서는 초음파에너지를 반응에 도입하여 반응특성을 확인하였다.

Figure 8은 초음파에너지 조사세기(300~600 W)에 따른 돈지의 바이오디젤 전환특성을 나타낸 그림이다. 기존가열방식으로부터 설정된 변수를 이용하여 반응온도는 55 °C로 일정하게 유지시켰으며, 메탄올과 돈지의 반응몰비는 12, 알칼리 촉매인 KOH의 첨가량은 1 wt%로 30 min 간 전이에스테르화 반응을 진행하였다. 초음파 조사세기가 300 W에서 600 W로 증가함에 따라 가열효과가 증가되어 바이오디젤의 전환특성은 향상되었으나 초음파 조사세기가 500 W 이상으로 증가할 경우 바이오디젤 수율과 지방산 methyl ester 함량의 변화는 거의 없었다. 또한 초음파 조사세기 500 W에서 30 min 간 반응시켜 제조된 바이오디젤의 바이오디젤 수율은 96.3%, 지방산 methyl ester 함량은 97.5%로 기존가열방식으로 동일한 조건에서 60 min 간 반응시켜 제조된 바이오디젤의 바이오디젤 수율 95.7%, 지방산 methyl ester 함량 97.6%와 유사한 성능을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 돈지의 전이에스테르화 반응의 최적 초음파 조사세기를 500 W로 설정하여 반응시간 단축효과를 고찰하였다.

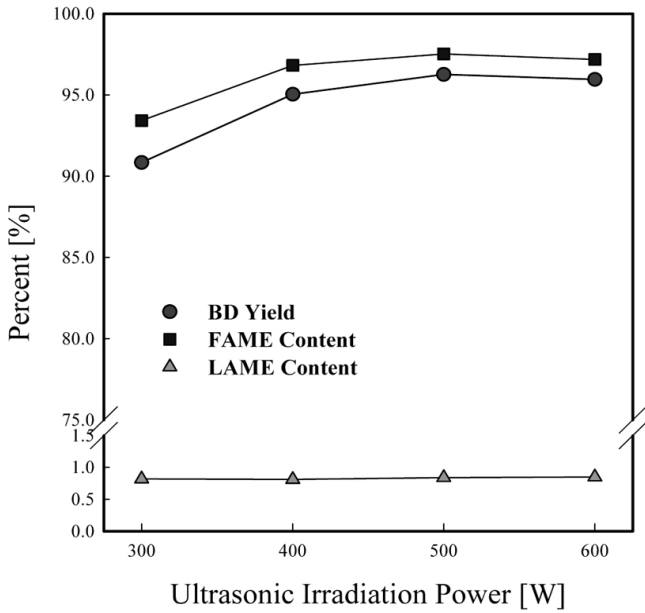


Figure 8. Variation of BD properties with the ultrasonic irradiation power in ultrasound assisted trans-esterification.

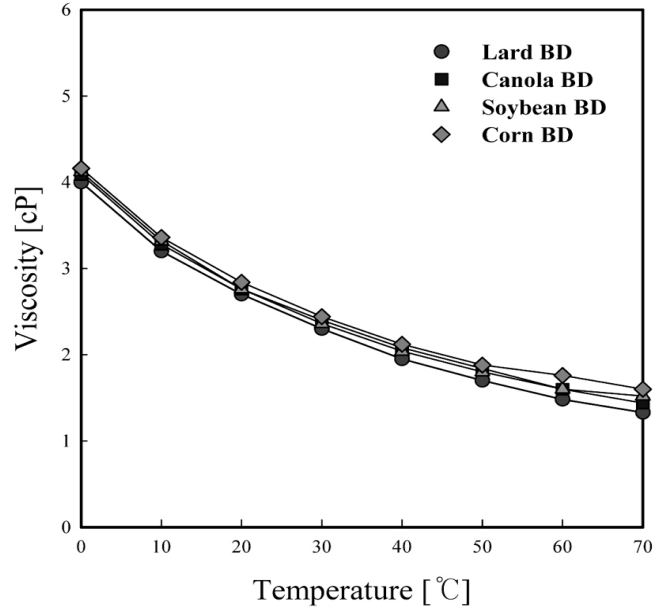


Figure 10. Viscosity of lard and various vegetable oil based biodiesel.

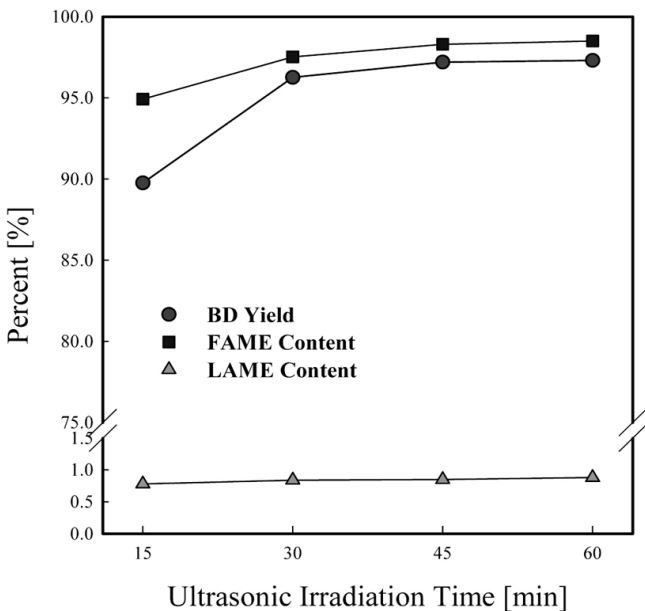


Figure 9. Variation of BD properties with the ultrasonic irradiation time in ultrasound assisted trans-esterification.

Figure 9는 초음파에너지 효과에 의한 전이에스테르화 반응의 반응 시간 단축효과를 확인하기 위해 반응시간을 15~60 min 간 변화시켜 실험을 수행한 결과이다. 반응시간이 15 min일 경우 전이에스테르화 반응이 완전히 진행되지 못해 바이오디젤 수율은 89.8%, 지방산 methyl ester 함량은 94.9%이었으나 30 min 이상 초음파에너지를 조사할 경우 지방산 methyl ester 함량이 97.5% 이상, linolenic acid methyl ester 함량이 0.8% 이하로 나타나 바이오디젤 표준규격인 지방산 methyl ester 함량 96.5% 이상, linolenic acid methyl ester 함량 12% 이하를 만족함을 확인할 수 있었다.

3.4. 바이오디젤의 성능평가

초음파에너지를 이용한 전이에스테르화 반응으로부터 제조된 바이오디젤의 성능평가를 위해 비중, 산가, 점도, 발열량 등을 측정하였다. 바이오디젤의 비중측정 결과 0.84~0.91 범위로 석유계 경유의 0.84~0.86의 범위와 유사한 특성을 나타내었으며, 바이오디젤의 산가는 0.1~0.4 mgKOH/g으로 바이오디젤의 품질기준인 0.5 mgKOH/g 이하를 나타내었다. 돈지원료 바이오디젤의 온도에 따른 점도특성은 Figure 10에서와 같이 다른 식물성유지를 이용하여 제조된 바이오디젤과 유사한 특성을 나타내었다. 또한 0~70 °C의 온도범위에서 1.3~4.0 cP 범위로 나타나 바이오디젤로의 이용이 가능할 것으로 사료된다[15]. 또한 돈지원료 바이오디젤의 고위발열량은 40.3 MJ/kg으로 다른 식물성유지인 유채유, 대두유, 옥수수유로부터 제조된 바이오디젤의 발열량인 39.8, 39.6, 38.4 MJ/kg에 비해 높게 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 돈지의 전이에스테르화 반응에서 초음파에너지의 도입효과를 분석하였으며, 바이오디젤 생산을 위하여 아래와 같은 최적조건을 설정하였다.

- 1) 기존가열방식의 전이에스테르화 반응을 통한 돈지의 바이오디젤 전환 시 최적조건은 반응온도 55 °C에서 메탄올과 돈지의 반응물비는 12, 알칼리 촉매인 KOH의 첨가량은 1 wt%로 60 min 동안 반응할 경우 가장 우수한 바이오디젤 전환특성을 나타내었다.
- 2) 돈지의 전이에스테르화 반응에 초음파에너지를 도입할 경우 초음파 조사세기가 300 W에서 600 W로 증가함에 따라 가열효과가 증가되어 바이오디젤의 전환특성은 향상되었으며, 최적 초음파 조사세기는 500 W이었다.
- 3) 초음파에너지 효과에 의한 전이에스테르화 반응의 반응시간 단축효과를 확인한 결과 반응시간 30 min에서 지방산 methyl ester 함량이 97.5% 이상, linolenic acid methyl ester 함량이 0.8% 이하로 바이오디젤 표준규격을 만족하였다.
- 4) 바이오디젤의 비중(0.84~0.91), 산가(0.1~0.4 mgKOH/g), 0~

70 °C에서 점도(1.3~4.0 cP), 발열량(40.3 MJ/kg)을 나타냄으로써 바이오디젤로의 이용이 가능할 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 2011년도 경원대학교 교내연구비 지원에 의한 결과임.

참 고 문 헌

1. S.-J. Park and E.-Y. Kim, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **17**, 396 (2002).
2. C.-K. Kim and H.-G. Kim, *The Korean Society of Tribologists & Lubrication Engineers*, **24**, 1 (2008).
3. C. T. Hou and J. F. Shaw, *Biocatalysis and Bioenergy*, John Wiley & Sons, Inc, 59 (2009).
4. S. Lebedevas and A. Waicekaskas, *Energy Fuels*, **20**, 2274 (2006).
5. M. E. Cunha, L. C. Krause, M. S. A. Moraes, C. S. Faccini, R. A. Jacques, S. R. Almeida, M. R. A. Rodrigues, and E. B. Caramao, *Fuel Process. Technol.*, **90**, 570 (2009).
6. M. Guru, B. D. Artukoglu, A. Keskin, and A. Koca, *Energy Convers. Manage.*, **50**, 498 (2009).
7. G. M. Tashtoush, M. I. Al-Widyan, and M. M. Al-Jarrah, *Energy Convers. Manage.*, **45**, 2697 (2004).
8. P. R. Munjyappa, S. C. Brammer, and H. Noureddini, *Bioresour. Technol.*, **56**, 19 (1996).
9. G.-T. Jeong, H.-S. Yang, and D.-H. Park, *Bioresource Technology*, **100**, 25 (2009).
10. H.-J. Kim, W.-I. Kim, S.-B. Lee, and I.-K. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 886 (1997).
11. S.-B. Lee, S.-M. Lee, and I.-K. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 989 (2003).
12. T. J. Mason and J. P. Lorimer, *Sonochemistry*, John Wiley & Sons, New York (1988).
13. T. J. Mason, *Chemistry with Ultrasound*, Elsevier Science, New York (1990).
14. G.-T. Jung and D.-H. Yoon, KSSB, *Proceedings of Current Biotechnology and Bioengineering (XII)*, 167 (2003).
15. S.-B. Lee, K.-H. Han, J.-D. Lee, and I.-K. Hong, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1006 (2010).